



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 44 33 874 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 33 874.0
㉔ Anmeldetag: 22. 9. 94
㉕ Offenlegungstag: 28. 3. 96

⑤① Int. Cl.⁸:
C 08 F 220/36
C 08 F 2/24
C 08 L 33/14
C 08 J 3/03
C 09 D 133/14
C 09 D 151/06
C 09 D 175/14
C 08 G 18/67
C 08 G 18/81
// C 09 J 175/04

DE 44 33 874 A 1

㉑ Anmelder:
Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Tokio/Tokyo, JP

㉒ Vertreter:
W. Kraus und Kollegen, 80639 München

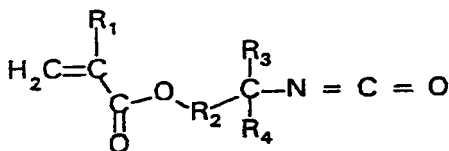
㉓ Teil in: P 44 47 550.0

㉔ Erfinder:
Frings, Rainer B., Dr., 12307 Berlin, DE; Harui, Nobuo,
Izumitsu, Osaka, JP

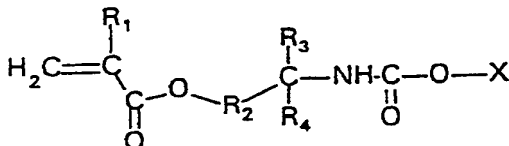
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Wäßrige Polymeremulsionen

⑤⑦ Beschrieben werden neue wäßrige Polymeremulsionen, die isocyanatfunktionelle Copolymere aus Einheiten, die sich von einem oder mehreren isocyanatfunktionellen α,β -ungesättigten Estern der allgemeinen Formel (I)



bzw. isocyanatfunktionellen α,β -ungesättigten Estern mit thermisch reversibel blockierten Isocyanatgruppen der allgemeinen Formel (II)



ableiten, und Einheiten, die sich von radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren ableiten, enthalten. Die isocyanatfunktionellen Copolymere können auch als Kern/Schale-Copolymere formuliert sein. Beschrieben werden weiterhin Verfahren zur Herstellung dieser wäßrigen Polymeremulsionen und diese Polymere-

mulsionen bzw. isocyanatfunktionellen Copolymere enthaltende Lackmassen, die je nach Formulierung vernetzbar oder selbstvernetzbar sein können.

DE 44 33 874 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 98 602 013/224

21/35

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Polymeremulsionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese Polymeremulsionen enthaltende Lackmassen gemäß den Ansprüchen.

Die Reaktionen von Di- und Polyisocyanaten mit nieder- und hochmolekularen Verbindungen, die Hydroxyl-, Carboxyl- und/oder Amingruppen enthalten und die im Molekül mindestens ein aktives Wasserstoffatom haben, stellen wichtige Aufbaureaktionen zur Herstellung von Polyurethanen dar. Diese können für die verschiedensten technischen Verwendungszwecke eingesetzt werden. Diese Reaktionen sind auch von sehr großer Bedeutung zur Herstellung vernetzbarer Beschichtungsmassen, die beispielsweise Polymere mit funktionellen Hydroxygruppen und di- oder polyfunktionelle Isocyanate in einem organischen Lösungsmittelgemisch enthalten. Der große Vorteil dieser Beschichtungsmassen ist der niedrige Vernetzungstemperaturbereich von 20 bis 100°C, in dem diese Beschichtungsmassen sehr schnell Lackfilme ausgezeichneter chemischer und mechanischer Widerstandsfähigkeit bilden. Aufgrund der hohen Reaktionsfähigkeit der Di- und Polyisocyanate mit Verbindungen, die Hydroxyl-, Carboxyl- und/oder Amingruppen enthalten, sowie gegenüber Luftfeuchtigkeit können diese Beschichtungsmassen allerdings nur als 2-Komponentenlacke eingesetzt werden.

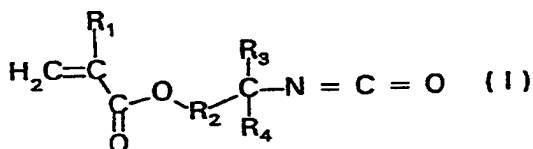
Handelsübliche Diisocyanate und auch Polyisocyanate sind aber gewerbehygienisch bedenklich, da die flüchtigen Diisocyanate lungentoxisch, schleimhautreizend und teilweise krebserregend sind. Polyisocyanate, wie isocyanatgruppenhaltige Di- und Trimerisierungsprodukte von Diisocyanaten sind ebenfalls aufgrund ihres Restgehaltes an monomeren Diisocyanaten physiologisch bedenklich.

Aus Gründen der Gewerbehygiene und des Umweltschutzes ist es wünschenswert, Lackmassen herzustellen, in denen die Isocyanatgruppen in polymer gebundener Form vorliegen, so daß diese Gruppierungen nicht mehr flüchtig sind, und damit die Lungentoxizität solcher Massen verringert werden kann. Aus Gründen der Ökologie und der Kosten wird auch der weitestgehende Ersatz der organischen Lösungsmittel in Lacken durch Wasser angestrebt. Auf den ersten Blick erscheint aufgrund der hohen Reaktionsfähigkeit von Isocyanatverbindungen mit Wasser die Formulierung wäßriger Polyurethanlacke unmöglich zu sein. Dennoch hat es nicht an Bemühungen gefehlt, die sehr guten, durch die Carbamatgruppen hervorgerufenen Eigenschaften der Polyurethanlacke auch auf wäßrige Systeme zu übertragen. So gelingt es, wäßrige Polyurethan-Dispersionen herzustellen, indem in Lösung in einem organischen Lösungsmittel oder in der Schmelze hergestellte Polyurethane mit hydrophilen oder ionischen Gruppen unter Entfernung des Lösungsmittels in Wasser dispergiert werden. Derartige Produkte enthalten aber keine freien NCO-Gruppen mehr.

Solche Dispersionen finden zwar zahlreiche Anwendungen in der Papier-, Textil- und Lederausrüstung, doch stellt die mangelnde Lösungsmittelbeständigkeit aufgrund der fehlenden Vernetzung einen wesentlichen Nachteil dar. Die Vernetzung kann zwar bei erhöhten Temperaturen oberhalb von 120°C mit Melamin- oder Epoxyharzen erfolgen, doch sind derartige Beschichtungen nur für wenige Anwendungen geeignet. Ein Überblick über derartige Dispersionen findet sich in Progress of Organic Coatings, Bd. 9, S. 281 bis 340 (1981).

Es ist auch möglich, bestimmte ungesättigte radikalisch polymerisierbare Monoisocyanate in wäßrige Polymeremulsionen einzuarbeiten. So beschreiben R.W. Dexter, R. Saxon und D.E. Fiori in J. Coatings Technology, Bd. 58, Nr. 737, 43 bis 47 (1986) die Bildung von Emulsionen von Copolymerisaten aus m-Isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyanat (m-TMI) und Acrylaten und Methacrylaten. Derartige wäßrige Emulsionen mit 10 bis 25 Mol-% m-TMI sind lagerstabil und zeigen nur eine geringe Abnahme des NCO-Gehaltes innerhalb einiger Wochen. Nach Zusatz eines zinnorganischen Katalysators vernetzen sie mit niedermolekularen Polyolen, wie Trimethylolpropan, zu lösungsmittelbeständigen Lacken.

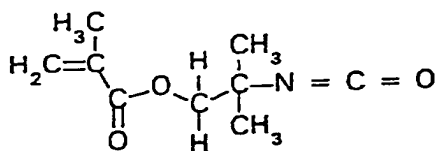
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß α,β -ungesättigte isocyanatfunktionelle Ester der allgemeinen Formel (I)



worin R_1 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R_2 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, in der Lage sind, stabile wäßrige Copolymeremulsionen zu bilden. Das wesentliche Strukturelement der obigen copolymerisierbaren Verbindungen ist die an ein quaternäres Kohlenstoffatom gebundene Isocyanatgruppe. Die Synthese solcher Monomere wird in der DE-PS 43 02 084 beschrieben.

Gegenstand der Erfindung sind daher wäßrige Polymeremulsionen, die isocyanatfunktionelle Copolymere aus den oben genannten α,β -ungesättigten Estern der allgemeinen Formel (I) und radikalisch polymerisierbaren, gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiven Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren enthalten, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese Emulsionen enthaltende vernetzbare Lackmassen, wie in den Ansprüchen definiert.

Von den obigen Monomeren wird das ungesättigte Monoisocyanat 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat der Formel (Ia)



(Ia)

5

bevorzugt, das nachstehend als MIPMA abgekürzt wird. Dieses Monomere ist in Emulsion mit Acrylaten, Methacrylaten und/oder Vinylmonomeren copolymerisierbar. Die hierdurch erhaltenen wäßrigen Polymeremulsionen von isocyanatfunktionellen Copolymeren halten ihren NCO-Gehalt ohne nennenswerte Abnahme über mehrere Monate aufrecht. Die für Polyisocyanate bemerkenswerte hydrolytische Stabilität der erfindungsgemäß verwendeten isocyanatfunktionellen Copolymeren in Abwesenheit eines Katalysators wird auf die sterische Abschirmung der NCO-Gruppen durch die α -ständigen Methylgruppen zurückgeführt.

Wie oben bereits zum Ausdruck gebracht wurde, sind grundsätzlich alle ungesättigten Isocyanate der allgemeinen Formel (I) in der Lage, die in den erfindungsgemäßen wäßrigen Polymeremulsionen enthaltenen isocyanatfunktionellen Copolymere zu bilden.

Beispiele für die ungesättigten Isocyanate der allgemeinen Formel (I), die die erste Komponente der Copolymeren darstellen, sind 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat (MIPMA), 2-Methyl-2-isocyanatopropylacrylat, 3-Methyl-3-isocyanatopropylmethacrylat, 2-Methyl-2-isocyanatobutylmethacrylat, 2-Methyl-2-isocyanatopentylmethacrylat, 3-Methyl-3-isocyanatopentylmethacrylat, 4-Methyl-4-isocyanatopentylmethacrylat und die diesen Verbindungen entsprechenden Acrylate, wobei 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat (MIPMA) bevorzugt wird.

Im Vergleich zu m-TMI bieten die erfindungsgemäß verwendeten ungesättigten Isocyanate der allgemeinen Formel (I) wesentliche Vorteile, nämlich insbesondere sowohl die Möglichkeit, Homopolymere als auch Copolymere mit üblichen Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren herzustellen. Der Mischungsbereich ist dabei keinen besonderen Beschränkungen unterworfen und beträgt beispielsweise 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%, isocyanatfunktioneller $\alpha\beta$ -ungesättigter Ester der allgemeinen Formel (I) und 99 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 25 Gew.-%, radikalisch polymerisierbare Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomere. Weitere Vorteile sind die hohe Ceiling-Temperatur, die denen anderer Methacrylate entspricht, und die günstigen Glasübergangstemperaturen der Homopolymere der Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Im Falle der Homopolymere von MIPMA beträgt die Glasübergangstemperatur 95°C. Hierdurch heben sich die erfindungsgemäß verwendeten ungesättigten Isocyanate der allgemeinen Formel (I) vorteilhaft von dem handelsüblichen m-TMI ab, das als α -Methylstyrol-Derivat den gleichen Einschränkungen wie dieses Monomere bezüglich der Copolymerisationseigenschaften mit anderen Monomeren und der maximalen Polymerisationstemperatur unterworfen ist. Ein weiterer Nachteil des handelsüblichen m-TMI besteht darin, daß die aus Copolymerisaten errechnete Glasübergangstemperatur seines Homopolymerisats bei 146°C (bestimmt nach Dexter u. a.) liegt, was Nachteile hinsichtlich der Monomerauswahl und -zusammensetzung zur Erzielung eines bestimmten Glasübergangsbereichs bei vorgegebenen Isocyanatmonomer-Gehalten mit sich bringen kann.

Weitere Komponenten der in den erfindungsgemäßen Polymeremulsionen enthaltenen isocyanatfunktionellen Copolymeren sind radikalisch polymerisierbare, gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktive Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomere. Beispiele hierfür sind Styrol, Vinyltoluol, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n- und iso-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Acrylate und Methacrylate mit Monoalkoxypolyethylenglykol-Seitenketten mit 2 bis 12 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten und N-Vinylpyrrolidon. Diese können entweder jeweils allein oder als Gemisch mit dem isocyanatfunktionellen Monomeren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Polymeremulsionen, die das Copolymere aus den oben genannten ungesättigten Isocyanaten der allgemeinen Formel (I) und den radikalisch polymerisierbaren, gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiven Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren enthalten, haben vorteilhafterweise einen Feststoffgehalt von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%.

Die Herstellung der in den erfindungsgemäßen Polymeremulsionen enthaltenen isocyanatfunktionellen Copolymeren erfolgt grundsätzlich dadurch, daß man den $\alpha\beta$ -ungesättigten Ester der allgemeinen Formel (I) mit dem weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren umsetzt. Das Monomergemisch besteht aus 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%, $\alpha\beta$ -ungesättigtem Ester der allgemeinen Formel (I) und 99 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 25 Gew.-%, eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbarer, gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiver Monomeren aus der Gruppe Vinyl-, Acrylat- und Methacrylatmonomere. Es ist zweckmäßig, das obige Monomergemisch in Gegenwart eines anionischen und/oder nichtionischen Emulgators in Wasser unter Erhalt einer Präemulsion zu emulgieren und diese dann mit einem radikalischen Initiator und gegebenenfalls in Gegenwart eines Kettenreglers zu polymerisieren. Zweckmäßigerweise wird diese Präemulsion so hergestellt, daß eine mit Stickstoff begaste, wäßrige Emulgatorlösung vorgelegt wird, und daß in diese unter Stickstoff das Monomergemisch bei hohen Rührerdrehzahlen eingebracht oder eindispersiert wird. Nach Bildung einer stabilen Öl-in-Wasser-Emulsion (Präemulsion) werden dann Initiator und Kettenregler hinzugefügt. Dieses Gemisch wird unter Stickstoff und unter Rühren auf eine Temperatur von 40 bis 100°C erwärmt. Hierdurch erfolgt eine sofortige Polymerisation, die innerhalb von 2 bis 4 Stunden beendet ist. Der Feststoffgehalt der so erhaltenen Polymeremulsion beträgt 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%. Bei dieser Verfahrensweise liegt der Gehalt an Koagulat unter 1, typischerweise unter 0,1 Gew.-%. Von Wichtigkeit für die Stabilität der Präemulsion und des Copolymeren ist die Auswahl und die Menge des Emulgators. Als

sehr geeignet haben sich anionische Emulgatoren erwiesen, die entweder alleine oder im Gemisch mit nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können. Beispielhaft genannt seien Natriumdodecylsulfat, die Natrium- und Ammoniumsalze langkettiger Fettalkoholpolyglykolethersulfate und Alkylphenolpolyglykolethersulfate (wie Disponil FES 77 und Disponil AES 21 von Henkel) sowie Natrium-Sulfosuccinate, wie Natrium-Dioctylsulfosuccinat und Tetranatrium N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadecylsulfosuccinat (Aerosol 22 von American Cyanamid). Der Emulgator wird in eine auf die Monomeren bezogene Menge von 0,1 bis 5% eingesetzt, um stabile Emulsionen der Polymerisate zu erhalten. Nichtionische Emulgatoren, wie Fettalkoholpolyglykolether und Alkylphenolpolyethylenglykolether werden vorzugsweise erst nach vollendeter Polymerisation in einer, auf die gesamte Emulsion bezogenen Menge von 0,1 bis 2 Gew.-% zur Stabilisierung hinzugefügt. Beispiele für derartige Emulgatoren sind Triton X-100 (Rohm & Haas), Disponil NP 307 (Henkel) und Decaethylenglykolhexadecylether (Brij 56, Atlas Powder) und Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Block-Copolymere, wie beispielsweise Pluronic L 61 und F 68 (BASF).

Die Auswahl und Menge der Emulgatoren hat auch einen wesentlichen Einfluß auf die Stabilisierung der einpolymerisierten NCO-Gruppen gegen Hydrolyse was am Beispiel der MIPMA-Copolymeremulsionen nachgewiesen werden konnte. So können bei einem Gehalt von 3 Gew.-% des bevorzugten Natriumdodecylsulfates bei der Emulsionspolymerisation eines Monomergemisches mit 14,6 Gew.-% MIPMA noch 93,4% der eingesetzten Isocyanatmenge nach der Polymerisation mittels Isocyanatitration nach DIN 53185 wiedergefunden werden, während dies bei 2% Einsatz nur 88,2% sind. Außerdem lag in diesem Fall der Koagulatgehalt mit 2,3 Gew.-% mehr als viermal so hoch. Mit 2,0% Aerosol 22 wurden dagegen nur 60% des Isocyanatgehaltes wiedergefunden bei 0,7 Gew.-% Koagulat. Da dieser Emulgator einen wesentlich höheren HLB-Wert als Natriumdodecylsulfat mit HLB = 40 hat, hängt die Hydrolyse des MIPMA-Monomers während der Polymerisation auch von dem HLB-Wert des Emulgators ab. Darüber hinaus hat auch die Zusammensetzung des unreaktiven Monomeranteils einen Einfluß auf die Stabilität der einpolymerisierten NCO-Gruppen gegen Hydrolyse. Zusatz von 5 bis 25 Gew.-% langkettiger Acrylate oder Methacrylate, wie beispielsweise Lauryl- oder Stearylacrylat oder -methacrylat erhöhen die Hydrolysestabilität durch hydrophobe Wechselwirkungen.

Geeignete Initiatoren zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Polymeremulsionen enthaltenen Copolymeren sind anorganische und organische wasserlösliche Perverbindungen und Azoinitiatoren. Zweckmäßig werden solche Initiatoren verwendet, die bereits bei Polymerisationstemperaturen von 0 bis 70°C wirksam sind, wie Redoxsysteme, bestehend aus einem oder mehreren anorganischen oder organischen Perverbindungen und einem oder mehreren anorganischen oder organischen Reduktionsmitteln. Besonders wirksam sind Gemische aus anorganischen Perverbindungen, wie zum Beispiel Ammonium- oder Kaliumperoxodisulfat mit anorganischen oder organischen Reduktionsmitteln, wie beispielsweise Fe(II)-, oder Ce(III)-Salzen, Natriumpyrosulfid, Natriumpyrophosphat oder Ascorbinsäure. Wirksam sind auch organische Hydroperoxide und Peroxide, wie beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Benzoyl- und Cumolperoxid in Verbindung mit einem oder mehreren der genannten Reduktionsmittel. Wasserlösliche Azoinitiatoren, wie beispielsweise 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid oder 2,2'-Azobis(2-methylpropionamid)dihydrat können ebenfalls, entweder allein oder im Gemisch mit einem Redox-Initiator-System, die Emulsionspolymerisation der Monomergemische auslösen. Die benötigten Initiator-mengen können beispielsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, betragen. Zur Einstellung der mittleren Molekulargewichte der Copolymeren können noch zusätzlich Kettenregler in auf den Feststoffgehalt bezogenen Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% verwendet werden. Geeignet sind hierfür vor allem Mercaptane, vorzugsweise solche mit tertiären SH-Gruppen, wie zum Beispiel tert.-Dodecylmercaptan.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Polymeremulsionen sind mit Vorteil zur Herstellung von vernetzbaren Lackmassen geeignet. Diese können aus den erfindungsgemäßen wäßrigen Polymeremulsionen, nieder- und/oder hochmolekularen Vernetzungsmitteln mit mindestens zwei aktiven H-Atomen im Molekül, wie beispielsweise Polyolen, Polycarbonsäuren und Polyaminen, geeigneten Vernetzungskatalysatoren und gegebenenfalls weiteren Additiven, wie farbgebenden Pigmenten, UV- und Wärmestabilisatoren, Anti-Haut- und Anti-Schaummitteln, Lösungsmitteln und organischen Hilfslösungsmitteln zur Verbesserung der Filmbildung und von Rheologie-Verbesserern erhalten werden. Diese Lackmassen werden zweckmäßig so formuliert, daß sie Feststoffgehalte von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, aufweisen. Der Anteil des Vernetzungskatalysators beträgt beispielsweise 0,05 bis 3 Gew.-%. Die Lackmasse kann lösungsmittelfrei formuliert werden, oder sie kann 0,5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Lösungsmittel enthalten. Diese Lackmassen vernetzen bei 100 bis 180°C zu lösungsmittel- und säurebeständigen Lackschichten unter Ausbildung von Carbamat-, Harnstoff- und/oder Amidbindungen.

Das nieder- oder hochmolekulare Vernetzungsmittel mit mindestens zwei aktiven H-Atomen im Molekül ist beispielsweise ein Polyol, eine Polycarbonsäure und/oder ein Polyamin. Als besonders bevorzugte Vernetzungsmittel haben sich Emulsionen von OH-funktionellen Polyacrylat-Copolymeren erwiesen, wobei die Polyacrylat-Copolymeren aus hydroxyfunktionellen Acryl- oder Methacrylsäureestern, wie beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat sowie Acryl- und Methacrylsäuremonoester von Polyetherglykolen mit 2 bis 10 Alkylendioxid-Wiederholungseinheiten in der Seitenkette und weiteren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren gebildet worden sind. Die OH-Zahlen dieser besonders bevorzugten Vernetzungsmittel liegen bei 5 bis 100, vorzugsweise 20 bis 50 mg KOH/g Emulsion. Der Feststoffgehalt dieser Vernetzungsmittel beträgt 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%. Der OH-Gehalt dieser Vernetzungsmittel in der erfindungsgemäßen Lackmasse kann 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,8 bis 1,2, NCO-Äquivalente des isocyanatfunktionellen Copolymeren betragen. Auch Dispersionen von OH-funktionellen Copolymeren mit ganz oder teilweise neutralisierten Carboxyl- und/oder tertiären Aminfunktionen kommen als Vernetzungsmittel in Betracht.

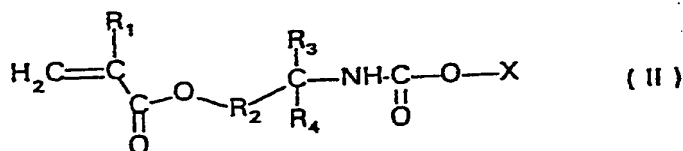
Geeignete Vernetzungskatalysatoren für die erfindungsgemäßen Lackmassen sind beispielsweise zinnorgani-

sche Verbindungen, wie Dimethylzinndiacetat, Dimethylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat und Dibutylzinndilaurat und tertiäre Amine, wie zum Beispiel Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.0]octan oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en. Auch Mischungen von zinnorganischen Verbindungen mit tertiären Aminen sind als Vernetzungskatalysatoren geeignet. Der Anteil des Vernetzungskatalysators bezogen auf die Lackmasse beträgt vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%. Als organische Lösungsmittel kommen vorzugsweise solche in Frage, die gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiv sind. Beispiele hierfür sind aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone, Glykolether, Glykoletherester und tertiäre Amide. Sie können in den erfindungsgemäßen Lackmassen in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-% zur Verbesserung der Filmbildung enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Lackmassen vernetzen nach dem Auftragen auf metallische oder nichtmetallische Substrate bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 180°C, vorzugsweise 100 bis 180°C, zu lösungsmittel- und säurebeständigen Lacken, die eine gute Haftung, Härte und Wasserbeständigkeit aufweisen. Da die Topfzeiten dieser Lackmassen nur kurz sind, können sie am besten als 2-Komponentenlacke eingesetzt werden, wobei das wäßrige OH-Vernetzungsmittel das organische Lösungsmittel, den Vernetzungskatalysator und die weiteren Additive enthält.

Es wurde auch gefunden, daß die erfindungsgemäßen Emulsionen ohne zusätzlichen Vernetzer in Gegenwart von 0,5 bis 3 Gew.-% eines der oben genannten Vernetzungskatalysatoren und 0,5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel und gegebenenfalls weiterer Zusatz- und Hilfsmittel zwischen 80 und 180°C, vorteilhaft zwischen 110 und 160°C selbstvernetzend sind, wobei die Lagerstabilität dieser Lacke bei Raumtemperatur einige Wochen beträgt. Die erfindungsgemäßen Emulsionen eignen sich auch als Klebstoffe für hydroxylgruppenhaltige Substrate, wie Holz, Papier, Pappe und Leder. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäßen Emulsionspolymere durch geeignete Trocknungsverfahren, wie Sprüh- oder Gefriertrocknung, als wasserfreie Pulver zu isolieren.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden wäßrige Polymeremulsionen bereitgestellt, die isocyanatfunktionelle Copolymere aus blockierten Isocyanatgruppen der allgemeinen Formel (II)



worin R₁ für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R₂ für eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R₃ und R₄, die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und X der Rest einer gegenüber Isocyanat reaktiven H-aciden Verbindung ist, und radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren enthalten.

Diese wäßrigen Polymeremulsionen sowie die daraus hergestellten vernetzbaren Lackmassen sind durch eine weitere Erhöhung der Lagerstabilität charakterisiert. Bei der Herstellung der in diesen Polymeremulsionen enthaltenen isocyanatfunktionellen Copolymeren werden die polymerisierbaren Isocyanate der allgemeinen Formel (I) vor der Polymerisation mit einer geeigneten Verbindung, die ein aktives H-Atom pro Molekül enthält, blockiert. Geeignete Verbindungen zur thermisch reversiblen Blockierung von MIPMA und anderen ungesättigten Isocyanaten der Formel (I) sind beispielsweise Methylethylketoxim, Phenol, ε-Caprolactam, Methanol, Ethanol, 2-Ethylhexanol, Malonsäuredialkylester, Acetessigsäurealkylester und 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion. Derartige Verbindungen mit einem aktiven H-Atom reagieren unter milden Bedingungen mit den an quaternäre C-Atome gebundenen Isocyanatgruppen zu polymerisierbaren Carbamatverbindungen, die gegenüber Wasser und anderen Nukleophilen stabil sind.

Je nach verwendetem Blockierungsmittel erfolgt im Polymeren der Zerfall der blockierten Isocyanatfunktion in freie NCO-Gruppen und Blockierungsmittel zwischen 80 und 180°C. Ausnahmen stellen die Methyl- und Ethylcarbamate von MIPMA dar, deren wäßrige Copolymer-Emulsionen bereits ab 80°C mit schwerflüchtigeren OH-funktionellen Verbindungen in Gegenwart von 0,05 bis 3 Gew.-% Vernetzungskatalysator durch Umesterung der Carbamatgruppen und Freisetzung von Methanol oder Ethanol zu Lacken vernetzen. Bevorzugte Beispiele für blockierte ethylenisch ungesättigte Isocyanate sind das Methylethylketoximcarbamate und die Methyl- und Ethylcarbamate von MIPMA.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher wäßrige Polymeremulsionen, die ein isocyanatfunktionelles Copolymeres bestehend aus 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%, Einheiten, die sich von dem α,β-ungesättigten Ester mit thermisch reversibel blockierten Isocyanatgruppen der allgemeinen Formel (II) und 99 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 25 Gew.-%, Einheiten, die sich von radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren ableiten, enthalten.

Die Herstellung dieser wäßrigen Polymeremulsionen erfolgt auf die gleiche Weise wie sie oben im Zusammenhang mit den Copolymeren beschrieben wurde, die sich von den α,β-ungesättigten Estern der allgemeinen Formel (I) ableiten. Auch in diesem Fall wird zweckmäßig eine Präemulsion hergestellt, die sodann in der oben beschriebenen Weise polymerisiert wird. Als Emulgatoren, Initiatoren, Kettenregler und dgl. können die gleichen Substanzen verwendet werden wie sie oben im Zusammenhang mit Polymeren beschrieben wurden, die sich von den Monomeren der allgemeinen Formel (I) ableiten.

Auch die Polymeremulsionen, die Copolymere abgeleitet von den Monomeren der allgemeinen Formel (II) enthalten, können zur Herstellung von vernetzbaren Lackmassen verwendet werden. So können sie mit poly-

funktionellen wasserlöslichen, in Wasser dispergierten oder in organischem Lösungsmitteln gelösten polyfunktionellen Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, wie beispielsweise Polyolen, Polyaminen und Polyesterdiolen und -polyolen, Polycarbonatdiolen zu Einkomponentenlacken vermischt werden und bei Temperaturen oberhalb von 100°C vernetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher vernetzbare Lackmassen, die die oben genannten wäßrigen Polymeremulsionen enthalten.

Bei der Vernetzung bilden sich aus den einpolymerisierten blockierten Carbamatgruppen unter Freisetzung des Blockierungsmittels Isocyanatfunktionen zurück, die dann mit Vernetzungsmitteln, die aktive H-Atome enthalten, unter Ausbildung von Netzwerken mit Carbamat-, Harnstoff- oder Amidbindungen reagieren. Besonders vorteilhaft als Vernetzungsmittel sind wäßrige OH-funktionelle Acrylatemulsionen und -dispersionen, gebildet aus hydroxyfunktionellen Acryl- oder Methacrylsäureestern und weiteren Vinyl-, Acrylat- und Methacrylatmonomeren mit OH-Zahlen von 5 bis 100, bevorzugt 20 bis 50 mg KOH/g Emulsion und Festkörpergehalt von 5 bis 50 Gew.-%, vorteilhaft 20 bis 35 Gew.-%. Der OH-Gehalt dieser Vernetzungsmittel im Lack kann 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 NCO-Äquivalente der blockierten MIPMA-Emulsionen betragen. Als Deblockierungs- und Vernetzungskatalysatoren kommen die genannten zinnorganischen Verbindungen und tertiäre Amine sowie auch deren Mischungen in Gewichtsanteilen von 0,05 bis 3 Gew.-% in Frage. Organische Lösungsmittel können den Lackmassen in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-% zur Verbesserung der Filmbildung zugesetzt werden. Es kommen vorzugsweise solche in Frage, die unreaktiv gegenüber Isocyanatgruppen sind, wie Aromaten, Ester Ketone, Glykolether, Glykoletherester und Amide. Es können aber auch OH-funktionelle Lösungsmittel mit hoher Flüchtigkeit verwendet werden, die vor der Carbamatdeblockierung verdampft sind.

Mit den ungesättigten blockierten Isocyanaten lassen sich auch selbstvernetzende Emulsionen herstellen, indem derartige Verbindungen, bevorzugt das Methylethylketoximcarbamate von MIPMA, in einem Gewichtsanteil von 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, mit einem Gemisch bestehend aus 95 bis 30, bevorzugt 90 bis 35 Gew.-% gegenüber Isocyanaten unreaktiven Vinyl-, Acrylat- und Methacrylatmonomeren und 5 bis 35, vorteilhaft 10 bis 30 Gew.-% Monomeren, die Gruppen mit aktiven H-Atomen besitzen, wobei Verbindungen mit OH- und COOH-Gruppen besonders vorteilhaft sind, in wäßriger Emulsion copolymerisiert werden. Aufgrund der Inaktivität der blockierten Isocyanatmonomere können diese zusammen mit isocyanatreaktiven und -unreaktiven Comonomeren aus wäßrigen Präemulsionen zu lagerstabilen statistischen Emulsions-Copolymeren polymerisiert werden, wobei sich die für die isocyanatfunktionellen Monomeren beschriebene Methodik anwenden läßt. Geeignete Monomere, deren aktive H-Atome nach der thermischen Deblockierung der Carbamat- zu Isocyanatgruppen mit diesen reagieren können, sind OH-funktionelle Acrylate und Methacrylate, wie beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat sowie Acryl- und Methacrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 10 Alkylenoxid-Wiederholungseinheiten in der Seitenkette.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden wäßrige Polymeremulsionen bereitgestellt, die ein selbstvernetzendes isocyanatfunktionelles Kern/Schale-Copolymeres enthalten, wobei entweder der Kern oder die Schale aus einem Copolymeren besteht, das durch Polymerisation des isocyanatfunktionellen α,β -ungesättigten Esters der allgemeinen Formel (I) oder des blockierte Isocyanatgruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formel (II) mit radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren erhalten worden ist. Die Herstellung dieser Copolymerisate kann durch stufenweise Emulsions-Copolymerisation erfolgen. So kann z. B. ein erstes Monomergemisch aus 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-%, des Monomeren der allgemeinen Formel (I) und 99 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 65 Gew.-%, radikalisch polymerisierbarer Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren in Wasser unter Verwendung eines Emulgators zu einer Präemulsion emulgiert werden, worauf die Präemulsion in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators bei einer Temperatur von 0 bis 100°C vollständig polymerisiert wird. Danach wird ein zweites Monomergemisch aus einem oder mehreren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren mit mindestens einem aktiven H-Atom im Molekül, wobei OH-funktionelle Acryl- oder Methacrylsäureester und ungesättigte radikalisch polymerisierbare Mono- oder Dicarbonsäuren bevorzugt werden, und einem oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiven radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren unter Zufügung von weiterem Initiator und Emulgator zugesetzt, und dieses weitere Monomergemisch, das die Schale bildet, wird vollständig polymerisiert. Bei dieser Verfahrensweise werden sogenannte Kern/Schale-Emulsionspolymerisate gebildet, bei denen jedes Latexteilchen aus einem Kern mit NCO-Gruppen und einer äußeren Schicht, die die OH-Funktionen enthält, besteht. Dadurch sind die beiden reaktiven Gruppen zwar in einem Latexteilchen vereint, aber trotzdem räumlich voneinander getrennt. Nur an der Grenzschicht zwischen Kern und Schale können beide Gruppen miteinander reagieren. Auf diese Weise wird es möglich, beide Vernetzungspartner in einem Polymer zu vereinigen und trotzdem eine Lagerstabilität von mehreren Monaten zu erreichen.

Im einzelnen wird bei diesem Verfahren ein erstes Monomergemisch, bestehend aus 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-%, Monomeres der allgemeinen Formel (I), vorzugsweise MIPMA, und 99 bis 50, vorzugsweise 95 bis 65 Gew.-% anderer radikalisch polymerisierbarer, gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiver Vinyl-, Acrylat- und Methacrylatmonomeren mit Hilfe von 0,5 bis 3 Gew.-% eines anionischen oder nichtionischen Emulgators und mit einem Initiator, vorzugsweise einem Redoxinitiator, bei Temperaturen von 0 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 60°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kettenreglers, in wäßriger Emulsion polymerisiert. Als Monomere, Emulgatoren, Kettenregler und Initiatoren sind die weiter oben genannten Substanzen geeignet. Auch die verwendeten Mengen entsprechen den oben angegebenen Mengen. Nach vollständigem Abschluß der Polymerisation, bei der die Emulsionen Feststoffgehalte von 10 bis 40 Gew.-%, vorteilhaft 15 bis 30 Gew.-%, aufweisen, wird nach Zugabe von 0,5 bis 2 Gew.-% Emulgator, der dem der ersten Stufe entsprechen sollte, ein zweites Monomergemisch, bestehend aus 5 bis 30, vorteilhaft 10 bis 25 Gew.-% eines OH-funktionellen radika-

lisch polymerisierbaren Monomeren, 0,1 bis 5 Gew.-% einer ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Säure, wie beispielsweise Acryl-, Methacryl- oder Itaconsäure, und 95 bis 65, vorteilhaft 85 bis 70 Gew.-%, gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiver Vinyl-, Acrylat- und Methacrylatmonomeren und weiterer Initiator und gegebenenfalls Kettenregler im Verlauf von 90 Minuten tropfenweise zugegeben. Es wird bis zum vollständigen Umsatz des neu zugegebenen Monomergemisches bei gleicher Temperatur polymerisiert. Beispiele für geeignete OH-funktionelle Monomere sind 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat und 2-Hydroxypropylmethacrylat sowie Acryl- und Methacrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 10 Alkylenoxid-Wiederholungseinheiten in der Seitenkette. Aufgrund ihrer niedrigeren Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante werden OH-funktionelle Acrylate gegenüber den Methacrylaten bevorzugt, da sie langsamer in die Schale einpolymerisieren und sich somit in der äußeren Schicht der Schale anreichern. Dadurch erhöht sich die Lagerstabilität der so gewonnenen Emulsionen, und die Wahrscheinlichkeit der vorzeitigen Reaktion zwischen Isocyanatgruppen im Kern und OH-Gruppen in der Schale wird weiter herabgesetzt. Tatsächlich weisen Emulsionspolymerisate, die mit 2-Hydroxyethylacrylat hergestellt werden, eine höhere Stabilität bezüglich der NCO- und OH-Gruppen auf als solche, die mit 2-Hydroxyethylmethacrylat polymerisiert wurden.

Auf diese Weise werden wäßrige Polymeremulsionen erhalten, die die beschriebenen Kern/Schale-Emulsionspolymerisate enthalten. Die Polymeremulsionen weisen Feststoffgehalte von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, auf. Das Gewichtsverhältnis von isocyanatfunktionellem Kern zu OH-funktioneller Schale kann 20 : 80 bis 70 : 30 betragen. Vorteilhaft sind Verhältnisse von 40 : 60 bis 60 : 40. Das Äquivalentverhältnis von aktiven H-Atomen zu NCO-Gruppen kann 0,1 bis 2 betragen. Bevorzugt werden Äquivalentverhältnisse von 0,8 bis 1,2.

Zur besseren Lagerstabilität und Filmbildung kann die Glasübergangstemperatur für die OH-funktionelle Schale zwischen -20 und $+60^{\circ}\text{C}$ betragen. Für den Kern werden T_g s von $+10$ bis $+90^{\circ}\text{C}$ und besonders von $+25$ bis $+50^{\circ}\text{C}$ bevorzugt. Der gemeinsame T_g der erfindungsgemäßen Kern/Schale-Emulsionscopolymere kann 0 bis 60°C , bevorzugt 10 bis 40°C , betragen.

Derartige Emulsionscopolymere, die aus einem isocyanatfunktionellen Copolymer-Kern und einer Copolymer-Schale mit aktiven H-Atomen, wobei hierfür OH- und COOH-Gruppen bevorzugt sind, bestehen, können vielseitige Anwendungen für wäßrige Lacke, Druckfarben, Klebstoffe und Papier- und Textilbeschichtungen finden. Sie verfilmen und vernetzen in Gegenwart von 0,05 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer der genannten zinnorganischen und tertiären Amin-Vernetzungskatalysatoren, gegebenenfalls mit 0,1 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel als Verlaufshilfe, in einem weiten Temperaturbereich von 0 bis 180°C , vorzugsweise von 100 bis 180°C , zu Schichten mit guten chemischen, optischen und mechanischen Eigenschaften. Die Zahl der NCO-Äquivalente im Kern kann für eine ausreichende Vernetzung zur Erzielung einer guten chemischen Beständigkeit der Zahl der aktiven H-Äquivalente in der Schale entsprechen, kann aber für viele Anwendungszwecke von dieser Äquivalenzbedingung nach oben oder unten in weiten Grenzen abweichen. Vorzugsweise liegt das Verhältnis von aktiven H-Atomen zu NCO-Gruppen bei 0,5 bis 2, besonders vorteilhaft bei 0,8 bis 1,2.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher selbstvernetzende Lackmassen, die die genannten Kern/Schale-Copolymerisate enthalten. Diese können noch weitere Zusatz- und Hilfsmittel, wie vor allem farbgebende Pigmente, Vernetzungskatalysatoren, UV- und Wärmestabilisatoren, sowie organische Lösungsmittel enthalten.

Somit lassen sich unter Verwendung von wäßrigen erfindungsgemäßen Polymeremulsionen, die Kern/Schale-Copolymerisate enthalten, selbstvernetzende Emulsionen in der gleichen Weise herstellen, wie es oben für wäßrige Polymeremulsionen beschrieben wurde, die aus Copolymeren aus den Monomeren der allgemeinen Formel (I) oder (II) und den weiteren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren bestehen. Werden hierfür blockierte Isocyanatmonomere der allgemeinen Formel (II), vorzugsweise solche, die mit Methyläthylketoxim blockiert sind, verwendet, können diese sowohl in den Kern als auch in die Schale einpolymerisiert werden, da sie hydrolysestabil sind. Der OH-Gehalt der Copolymere derartiger Emulsionen kann 0,1 bis 2,0, vorteilhaft 0,8 bis 1,2 NCO-Äquivalente betragen. Das Kern/Schale-Gewichtsverhältnis kann auch bei diesen Copolymeremulsionen 20 : 80 bis 70 : 30, und bevorzugt 40 : 60 bis 60 : 40 betragen.

Aus diesen Emulsionen können durch Zugabe von 0,05 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer der genannten Deblockierungs- und Vernetzungskatalysatoren, 0,5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel, Pigmente und weiterer der genannten Zusatz- und Hilfsmittel 1-Komponenten-Einbrennlacke hergestellt werden, die auf metallische und nichtmetallische Substrate aufgetragen, zwischen 100 und 180°C zu lösungsmittel- und säurebeständigen Lacken mit hohem Glanz, guter Haftung, Härte und Wasserbeständigkeit vernetzen und die bei Raumtemperatur eine gute Lagerbeständigkeit von mehreren Monaten aufweisen.

Werden Methyl- oder Ethylcarbamate von MIPMA als blockierte Isocyanatmonomere in Emulsion von selbstvernetzenden statistischen und Kern/Schale-Copolymeren eingesetzt, können ihre Lackmischungen bereits bei 80°C bis 180°C , vorteilhaft 100 bis 160°C , vernetzt werden, ohne daß freie Isocyanatgruppen intermediär entstehen.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen 1-Komponentenlacke liegen neben der langen Haltbarkeit in dem geringen Gehalt an flüchtigen organischen Substanzen, auch unter Berücksichtigung des abgespaltenen Blockierungsmittels, und den durch die Auswahl der Monomerzusammensetzung und des Emulsionspolymerisationsverfahrens möglichen, in weiten Grenzen einstellbaren lacktechnischen Eigenschaften. Hiermit gelingt es, hochwertige Polyurethan-Einbrennlacke als wäßrige 1-Komponentensysteme zu verwenden, was ökologische und ökonomische Vorteile bietet.

In allen Fällen können aus den erfindungsgemäßen wäßrigen Polymeremulsionen die Copolymere durch Trockenverfahren, beispielsweise Sprüh- oder Gefriertrocknung, als Festsubstanzen erhalten werden.

Die Erfindung wird in den Beispielen erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

In einem 500-ml-Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Gaseinleitungsrohr und einem Thermometer ausgestattet war, wurde unter N_2 -Spülung ein Gemisch aus 7,3 Teilen 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat (MIPMA), 10 Teilen Styrol, 10 Teilen Methylmethacrylat, 62,7 Teilen 2-Ethylhexylmethacrylat und 10 Teilen 2-Ethylhexylacrylat in einer Lösung aus 214 Teilen deionisiertem Wasser, 2 g Natriumdodecylsulfat, 0,6 g Kaliumperoxodisulfat und 0,6 g Natriummetasulfit unter heftigem Rühren dispergiert. Die erhaltene Dispersion wurde 2 Stunden lang auf 60°C erwärmt. Auf diese Weise wurde eine Emulsion mit einem Feststoffgehalt von 30,2 Gew.-% erhalten. Der titrimetrisch bestimmte NCO-Gehalt betrug unmittelbar nach der Polymerisation 0,45%, nach 3 Monaten 0,43%.

Beispiel 2

In einem 500-ml-Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Gaseinleitungsrohr und einem Thermometer ausgestattet war, wurde unter N_2 -Spülung ein Gemisch aus 26 Teilen 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat (MIPMA), 10 Teilen Styrol, 54 Teilen 2-Ethylhexylmethacrylat und 10 Teilen 2-Ethylhexylacrylat in einer Lösung aus 214 Teilen deionisiertem Wasser, 2 g Natriumdodecylsulfat, 0,6 g Kaliumperoxodisulfat und 0,6 g Natriummetasulfit unter heftigem Rühren dispergiert. Die erhaltene Dispersion wurde 2 Stunden lang auf 60°C erwärmt. Auf diese Weise wurde eine Emulsion mit einem Feststoffgehalt von 30,1 Gew.-% erhalten. Der titrimetrisch bestimmte NCO-Gehalt betrug unmittelbar nach der Polymerisation 1,52%, nach 3 Monaten 1,48%.

Beispiel 3

In einem 500-ml-Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Gaseinleitungsrohr und einem Thermometer ausgestattet war, wurde unter N_2 -Spülung ein Gemisch aus 26 Teilen 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat (MIPMA), 15 Teilen Styrol, 37 Teilen Methylmethacrylat und 22 Teilen n-Butylacrylat in einer Lösung aus 130 Teilen deionisiertem Wasser, 1,8 Teilen Natriumdodecylsulfat, 0,17 Teilen Kaliumperoxodisulfat und 0,17 Teilen Natriummetasulfit unter heftigem Rühren dispergiert. Die erhaltene Präemulsion wurde 2 Stunden lang auf 60°C erwärmt. Danach wurde eine Lösung von 1,2 Teilen Natriumdodecylsulfat in 64 Teilen Wasser zu dem so hergestellten Kernpolymerisat zugegeben, und es wurde weiterhin eine Emulsion aus 18,7 Teilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 15 Teilen Styrol, 10 Teilen Methylmethacrylat, 27 Teilen 2-Ethylhexylmethacrylat, 27,2 Teilen 2-Ethylhexylacrylat, 2 Teilen Acrylsäure, 0,1 g Kaliumperoxodisulfat und 0,1 g Natriummetasulfit und 40 Teilen deionisiertem Wasser im Verlauf von 20 Minuten bei 60°C zugetropft. Danach wurde weitere 2 Stunden lang bei derselben Temperatur polymerisiert, bis ein Feststoffgehalt der Polymeremulsion von 29,9 Gew.-% erreicht worden war. Der NCO-Gehalt betrug 0,84%. Auf diese Weise wurde eine wäßrige Polymeremulsion eines Kern/Schale-Copolymeren erhalten.

Beispiel 4

In einem 500-ml-Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Gaseinleitungsrohr und einem Thermometer ausgestattet war, wurde unter N_2 -Spülung ein Gemisch aus 8,2 Teilen 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat (MIPMA), 15 Teilen Styrol, 40 Teilen Methylmethacrylat und 36,8 Teilen n-Butylacrylat in einer Lösung aus 130 Teilen deionisiertem Wasser, 1,8 Teilen Natriumdodecylsulfat, 0,17 Teilen Kaliumperoxodisulfat und 0,17 Teilen Natriummetasulfit unter heftigem Rühren dispergiert. Die erhaltene Präemulsion zur Bildung des Kerns wurde 2 Stunden lang auf 60°C erwärmt. Danach wurde zu dem Kernpolymerisat eine Lösung von 1,2 Teilen Natriumdodecylsulfat in 64 Teilen Wasser gegeben, und es wurde weiterhin eine Emulsion, hergestellt aus 7,6 Teilen 2-Hydroxyethylacrylat, 15 Teilen Styrol, 10 Teilen Methylmethacrylat, 30 Teilen Butylmethacrylat, 35,4 Teilen Butylacrylat, 2 Teilen Acrylsäure, 0,1 g Kaliumperoxodisulfat, 0,1 g Natriummetasulfit und 40 Teilen deionisiertem Wasser, im Verlauf von 20 Minuten bei 60°C zugetropft. Danach wurde zur Bildung der Schale 2 Stunden lang bei derselben Temperatur polymerisiert, bis ein Feststoffgehalt der Emulsion von 31,9 Gew.-% erreicht wurde. Der NCO-Gehalt betrug 0,20%.

Beispiel 5

In einer Apparatur gemäß Beispiel 1 wird unter N_2 -Spülung ein Gemisch aus 30 Teilen N-(2-Methacryloyloxy-1,1-dimethylethyl-ethylcarbamate), 10 Teilen Styrol, 50 Teilen 2-Ethylhexylmethacrylat und 10 Teilen 2-Ethylhexylacrylat in einer Lösung aus 214 Teilen deionisiertem Wasser, 2 Teilen Na-dodecylsulfat, 0,6 Teilen Kaliumperoxodisulfat und 0,6 Teilen Natriummetasulfit unter heftigem Rühren dispergiert und 2 Stunden bei 60°C erwärmt. Danach war ein Feststoffgehalt von 30,2 Gew.-% erreicht.

Beispiel 6

(Herstellung einer selbstvernetzbaaren wäßrigen Copolymeremulsion mit blockierten Isocyanatgruppen)

In einer Apparatur gemäß Beispiel 1 wird unter N₂-Spülung ein Gemisch aus 30 Teilen N-(2-Methacryloyloxy-1,1-dimethylethyl-ethylcarbamato), 10 Teilen Styrol, 40 Teilen 2-Ethylhexylmethacrylat, 10 Teilen 2-Ethylhexylacrylat, 10 Teilen 2-Hydroxyethylmethacrylat und 1 Teil tert-Dodecylmercaptan in einer Lösung aus 214 Teilen deionisiertem Wasser, 2 Teilen Na-dodecylsulfat, 0,6 Teilen Kaliumperoxodisulfat und 0,6 Teilen Natriummetasulfit unter heftigem Rühren dispergiert und 2 Stunden bei 60°C erwärmt. Danach war ein Feststoffgehalt von 30,8 Gew.-% erreicht.

Beispiel 7

(Herstellung einer selbstvernetzbaaren wäßrigen Kern/Schale-Copolymeremulsion mit blockierten Isocyanatgruppen)

In einer Apparatur gemäß Beispiel 1 wird unter N₂-Spülung ein Gemisch aus 12 Teilen des Reaktionsproduktes von MIPMA mit Methylthylketoxim, 15 Teilen Styrol, 36 Teilen Methylmethacrylat, 36 Teilen n-Butylacrylat und 1 Teil tert-Dodecylmercaptan in einer Lösung aus 130 Teilen deionisiertem Wasser, 1,8 Teilen Na-dodecylsulfat, 0,17 Teilen Kaliumperoxodisulfat und 0,17 Teilen Na-metasulfit unter heftigem Rühren dispergiert und zwei Stunden lang bei 60°C erwärmt. Danach wurde eine Lösung von 1,2 Teilen Na-dodecylsulfat in 64 Teilen deionisiertem Wasser zu dem Kernpolymerisat zugegeben und dazu eine Emulsion, hergestellt aus 7,6 Teilen 2-Hydroxyethylacrylat, 15 Teilen Styrol, 10 Teilen Methylmethacrylat, 30 Teilen n-Butylmethacrylat, 35,4 Teilen n-Butylacrylat, 2 Teilen Acrylsäure, 0,1 Teilen Kaliumperoxodisulfat, 0,1 Teilen Na-metasulfit und 40 Teilen deionisiertem Wasser, über 20 Minuten zu der auf 60°C gehaltenen Kernpolymerisatemulsion zugetropft und noch 2 Stunden bei der gleichen Temperatur polymerisiert. Der Feststoffgehalt betrug 30,9 Gew.-%.

Beispiel 8

(Herstellung einer Emulsion eines OH-funktionellen Copolymeren)

In einem 500-ml-Vierhalskolben, der mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Gaseinleitungsrohr, Tropftrichtern und einem Thermometer ausgestattet war, wurde unter N₂-Spülung ein Gemisch aus 102 Teilen Wasser, 1,3 Teilen Natriumdodecylsulfat und 0,7 Teilen Fettalkoholalkylsulfonat auf 80°C erwärmt. Danach wurde eine Lösung aus 0,25 Teilen Kaliumperoxodisulfat in 12,5 Teilen Wasser und 5 Gew.-% einer Mischung aus 20 Teilen Styrol, 46 Teilen 2-Ethylhexylmethacrylat, 22 Teilen Butylacrylat, 10 Teilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2 Teilen Acrylsäure, 0,1 Teilen Ethylenglykoldimethacrylat, 20 Teilen deionisiertem Wasser, 0,56 Teilen Alkylphenolpolyethylenglykolsulfat und 0,5 Teilen Triethylamin auf einmal in den Reaktionskolben gegeben. 5 Minuten später wurde eine Lösung von 0,25 Teilen Kaliumperoxodisulfat in 12,5 Teilen Wasser zugegeben, und das restliche Monomergemisch wurde im Verlauf von 3,5 Stunden zugetropft. Anschließend wurde zur Vervollständigung der Polymerisation noch eine Lösung von 0,05 Teilen Kaliumperoxodisulfat in 3,75 Teilen Wasser zugegeben, und es wurde 2 weitere Stunden polymerisiert. Der Feststoffgehalt der Emulsion des OH-funktionellen Copolymeren betrug 40%.

Beispiele 9 bis 15

Jeweils 200 Teile der Emulsionen der Beispiele 1 bis 7 wurden mit 6 Teilen Dibutylzinndilaurat und 5,5 bis 6 Teilen N-Methylpyrrolidon unter starkem Rühren vermischt. In Beispiel 9 wurden dabei 100 Teile und in Beispiel 10 85 Teile der Emulsion des OH-funktionellen Copolymeren des Beispiels 8 mit eindispersiert. Die fertigen Klarlackemulsionen wurden mit einer Spiralraket (Erichsen, Hemer) zu einer Naßfilmdicke von 110 µm auf gereinigte Glasplatten aufgetragen und nach einer Abluftzeit von 5 Minuten in einem Umluftofen (Heraeus) bei 140°C 25 Minuten lang eingebrannt. Die erhaltenen Lacke hatten einen guten Glanz. Sie wurden mit einem mit Methylthylketon getränkten Papier 75mal abgerieben. Wenn keinerlei Schleif- oder Quellsuren sichtbar waren, dann wurde die Lösungsmittelbeständigkeit als sehr gut eingeschätzt. Waren leichte Spuren erkennbar, dann wurden sie als gut angesehen. Nach Ablösen der Filme von den Glasplatten wurde die Gelfraktion als Maß für die Vernetzung durch 24-stündige Lagerung eines auf 3 Dezimalstellen genau ausgewogenen Films mit einem Gewicht von ca. 300 bis 400 mg in Aceton mit anschließender Rückwägung und Trocknung bei 50°C bestimmt. Der Umsatz der Isocyanatgruppen wurde durch quantitative IR-Spektroskopie ermittelt. Die Zusammensetzungen der Emulsionen der Beispiele 9 bis 15 und die Ergebnisse der lacktechnischen Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

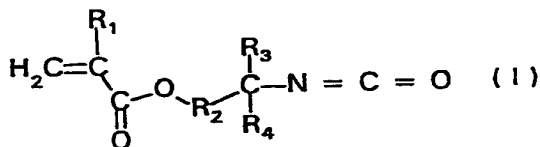
Zusammensetzungen und lacktechnische Ergebnisse der Lacke der Beispiele 9 bis 15

Beisp.	NCO-Emul- sion No. [Tle]	OH-Emul- sion 8 [Tle]	NMP [Tle]	MEK- Best.	Gelfrak- tion [%]	NCO-Um- satz [%]
9	1: 200	100	5,5	1	87	49
10	2: 200	85	3,6	1	90	49
11	3: 200	-	6,0	2	91	94
12	4: 200	-	6,0	2	87	96
13	5: 200	85	3,6	2	86	-
14	6: 200	-	6,0	1	90	-
15	7: 200	-	6,0	2	89	-

MEK-Best.: Aussehen der Filme nach 75 Doppelhüben mit Methylethylketon (MEK) getränktem Papier. 1 = sehr gut, 2 = gut

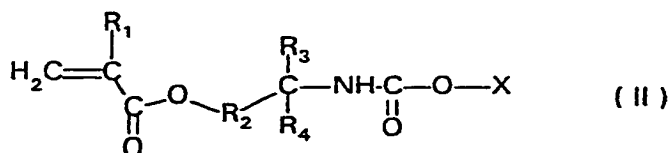
Patentansprüche

1. Wäßrige Polymeremulsion, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein isocyanatfunktionelles Copolymeres bestehend aus 1 bis 99 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren isocyanatfunktionellen α,β -ungesättigten Estern der allgemeinen Formel (I),



worin R_1 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R_2 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, ableiten, und 99 bis 1 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren, gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiven Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren ableiten, enthält, wobei der Feststoffgehalt der Polymeremulsion 5 bis 50 Gew.-% beträgt.

2. Wäßrige Polymeremulsion, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein isocyanatfunktionelles Copolymeres bestehend aus 1 bis 99 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren α,β -ungesättigten Estern mit thermisch reversibel blockierten Isocyanatgruppen der allgemeinen Formel (II),

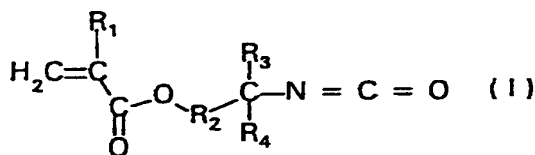


worin R_1 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R_2 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und X der Rest einer gegenüber Isocyanat reaktiven H-aciden Verbindung ist, ableiten, und 99 bis 1 Gew.-% Einheiten, die sich von einem

oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren ableiten, enthält, wobei der Feststoffgehalt der Polymeremulsion 5 bis 50 Gew.-% beträgt.

3. Wäßrige Polymeremulsion, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein selbstvernetzendes isocyanatfunktionelles Kern/Schale-Copolymeres aufgebaut aus

- a) einem Kern, bestehend aus 1 bis 50 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren isocyanatfunktionellen α,β -ungesättigten Estern der allgemeinen Formel (I),

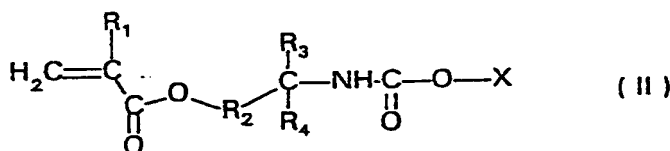


worin R_1 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R_2 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, ableiten, und 99 bis 50 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren ableiten, und

b) einer Schale, bestehend aus 5 bis 35 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren mit mindestens einem aktiven H-Atom im Molekül ableiten, und 95 bis 65 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiven radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren ableiten,

enthält, wobei das Äquivalentverhältnis von aktiven H-Atomen zu Isocyanatgruppen 0,5 bis 2 beträgt, das Kern/Schale-Gewichtsverhältnis 20 : 80 bis 70 : 30 beträgt, und wobei der Feststoffgehalt der Polymeremulsion 5 bis 50 Gew.-% beträgt.

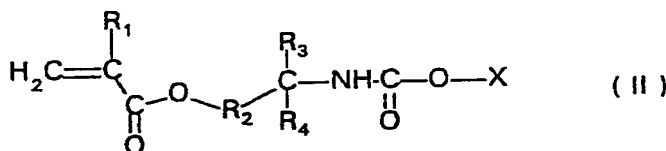
4. Wäßrige Polymeremulsion, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein selbstvernetzendes isocyanatfunktionelles Copolymeres, bestehend aus 1 bis 50 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren α,β -ungesättigten Estern mit thermisch reversibel blockierten Isocyanatgruppen der allgemeinen Formel (II),



worin R_1 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R_2 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und X der Rest einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven H-aciden Verbindung ist, ableiten, 95 bis 30 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiven radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren ableiten, und 5 bis 35 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren Monomeren mit aktiven H-Atomen ableiten, enthält, wobei das Äquivalentverhältnis der aktiven H-Atome zu den Isocyanatgruppen in dem Copolymeren 0,5 bis 2 beträgt und wobei der Feststoffgehalt der Polymeremulsion 5 bis 50 Gew.-% beträgt.

5. Wäßrige Polymeremulsion, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein selbstvernetzendes isocyanatfunktionelles Kern/Schale-Copolymeres aufgebaut aus

- a) einem Kern, bestehend aus 1 bis 50 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren α,β -ungesättigten Estern mit thermisch reversibel blockierten Isocyanatgruppen der allgemeinen Formel (II),



worin R_1 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R_2 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und X der Rest einer gegenüber Isocyanat reaktiven H-aciden Verbindung ist, ableiten, und 99 bis 50 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiven, radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren ableiten, und

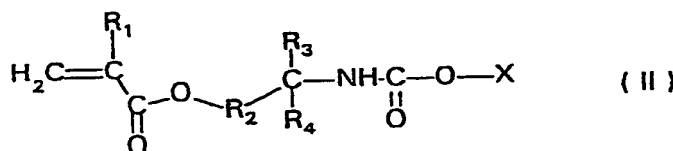
b) einer Schale, bestehend aus 5 bis 35 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren mit mindestens einem aktiven H-Atom im Molekül ableiten, und 95 bis 65 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiven radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren ableiten,

enthält, wobei das Äquivalentverhältnis von aktiven H-Atomen zu Isocyanatgruppen 0,5 bis 2 beträgt, das Kern/Schale-Gewichtsverhältnis 20 : 80 bis 70 : 30 beträgt, und wobei der Feststoffgehalt der Polymeremulsion 5 bis 50 Gew.-% beträgt.

6. Wäßrige Polymeremulsion, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein selbstvernetzendes isocyanatfunktionelles Kern/Schale-Copolymeres aufgebaut aus

a) einem Kern, bestehend aus 5 bis 35 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren mit mindestens einem aktiven H-Atom im Molekül ableiten, und 95 bis 65 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiven radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren ableiten, und

b) einer Schale, bestehend aus 1 bis 50 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren verschiedenen α,β -ungesättigten Estern mit thermisch reversibel blockierten Isocyanatgruppen der allgemeinen Formel (II),

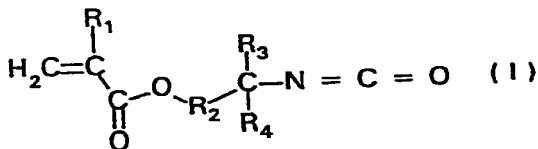


worin R_1 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R_2 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und X der Rest einer gegenüber Isocyanat reaktiven H-aciden Verbindung ist, ableiten, und 99 bis 50 Gew.-% Einheiten, die sich von einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren ableiten, enthält, wobei das Äquivalentverhältnis von aktiven H-Atomen zu Isocyanatgruppen 0,5 bis 2 beträgt, das Kern/Schale-Gewichtsverhältnis 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt und der Feststoffgehalt der Polymeremulsion 5 bis 50 Gew.-% beträgt.

7. Wäßrige Polymeremulsion nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der isocyanatfunktionelle α,β -ungesättigte Ester der allgemeinen Formel (I) 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat ist.

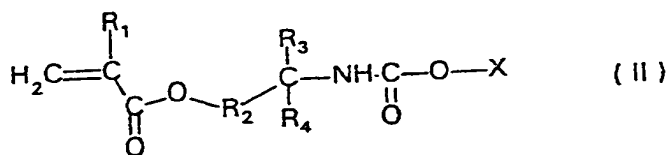
8. Wäßrige Polymeremulsion nach einem der Ansprüche 2, 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der α,β -ungesättigte Ester der allgemeinen Formel (II) mit thermisch reversibel blockierten Isocyanatgruppen ein Umsetzungsprodukt von 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat mit mindestens einem Alkohol, Phenol, Ketoxim, ϵ -Caprolactam, Malonsäuredialkylester, Acetessigsäurealkylester und/oder 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion ist.

9. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Polymeremulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Monomergemisch, bestehend aus 1 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer isocyanatfunktioneller α,β -ungesättigter Ester der allgemeinen Formel (I)



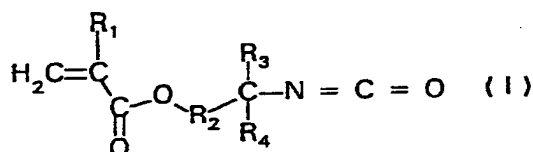
worin R_1 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R_2 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, und 99 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbarer, gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiver Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren in Gegenwart eines Emulgators in Wasser unter Erhalt einer Präemulsion emulgiert, und daß man die Präemulsion in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators bei einer Temperatur von 0 bis 100°C polymerisiert.

10. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Polymeremulsion nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Monomergemisch, bestehend aus 1 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer α,β -ungesättigter Ester mit thermisch reversibel blockierten Isocyanatgruppen der allgemeinen Formel (II)



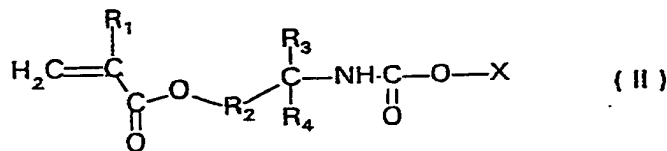
worin R_1 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R_2 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und X der Rest einer gegenüber Isocyanat reaktiven H-aciden Verbindung ist, und 99 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbarer Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren in Gegenwart eines Emulgators in Wasser zu einer Präemulsion emulgiert, und daß man die Präemulsion in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators bei einer Temperatur von 0 bis 100°C polymerisiert.

11. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Polymeremulsion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein erstes Monomergemisch, bestehend aus 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer isocyanatfunktioneller α,β -ungesättigter Ester der allgemeinen Formel (I)



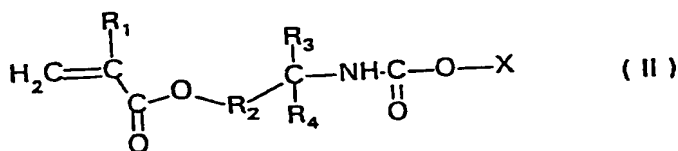
worin R_1 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R_2 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, und 99 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbarer Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren in Gegenwart eines Emulgators in Wasser zu einer Präemulsion emulgiert, die Präemulsion in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators bei einer Temperatur von 0 bis 100°C vollständig polymerisiert, und daß man anschließend ein zweites Monomergemisch aus 5 bis 35 Gew.-% eines oder mehrerer Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren mit mindestens einem aktiven H-Atom im Molekül und 95 bis 65 Gew.-% eines oder mehrerer gegenüber isocyanatgruppen nicht reaktiver radikalisch polymerisierbarer Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren unter Zufügung von weiterem Initiator und Emulgator zusetzt und dieses weitere Monomergemisch vollständig polymerisiert.

12. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Polymeremulsion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Monomergemisch, bestehend aus 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer isocyanatfunktioneller α,β -ungesättigter Ester mit thermisch reversibel blockierten Isocyanatgruppen der allgemeinen Formel (II)



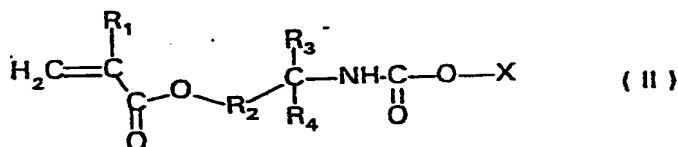
worin R_1 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R_2 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und X der Rest einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven H-aciden Verbindung ist, und 95 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer gegenüber Isocyanat nicht reaktiven, radikalisch polymerisierbaren Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren und 5 bis 35 Gew.-% eines oder mehrerer Monomeren mit aktiven H-Atomen in Gegenwart eines Emulgators in Wasser zu einer Präemulsion emulgiert, und daß man die Präemulsion in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators bei einer Temperatur von 0 bis 100°C polymerisiert.

13. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Polymeremulsion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein erstes Monomergemisch, bestehend aus 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer α,β -ungesättigter Ester mit thermisch reversibel blockierten Isocyanatgruppen der allgemeinen Formel (II)



worin R_1 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R_2 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R_3 und R_4 die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und X der Rest einer gegenüber Isocyanat reaktiven H-aciden Verbindung ist, und 99 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer radikalisch polymerisierbarer Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomerer in Gegenwart eines Emulgators in Wasser zu einer Präemulsion emulgiert, die erhaltene Präemulsion in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators bei einer Temperatur von 0 bis 100°C polymerisiert, und daß man anschließend ein zweites Monomergemisch, bestehend aus 5 bis 35 Gew.-% eines oder mehrerer Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomerer mit mindestens einem aktiven H-Atom im Molekül und 95 bis 65 Gew.-% eines oder mehrerer gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiver radikalisch polymerisierbarer Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomerer unter Zufügung von weiterem Initiator und Emulgator zusetzt, und daß man dieses weitere Monomergemisch bei einer Temperatur von 0 bis 100°C vollständig polymerisiert.

14. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Polymeremulsion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein erstes Monomergemisch, bestehend aus 5 bis 35 Gew.-% eines oder mehrerer Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomerer mit mindestens einem aktiven H-Atom im Molekül und 95 bis 65 Gew.-% eines oder mehrerer gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktiver radikalisch polymerisierbarer Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatpolymerer in Gegenwart eines Emulgators in Wasser zu einer Präemulsion emulgiert, die Präemulsion in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators bei einer Temperatur von 0 bis 100°C polymerisiert, und daß man anschließend ein zweites Monomergemisch, bestehend aus 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer α,β -ungesättigter Ester mit thermisch reversibel blockierten Isocyanatgruppen der allgemeinen Formel (II)



worin R_1 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R_2 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und R_3 und R_4 die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen und X der Rest einer gegenüber Isocyanat reaktiven H-aciden Verbindung ist, und 99 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbarer Vinyl-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomerer unter Zufügung von weiterem Emulgator und Initiator zugibt, und daß man das weitere Monomergemisch bei einer Temperatur von 0 bis 100°C vollständig polymerisiert.

15. Vernetzbare Lackmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie die wäßrige Polymeremulsion nach einem der Ansprüche 1 oder 2, ein nieder- oder hochmolekulares Vernetzungsmittel mit mindestens zwei aktiven H-Atomen im Molekül, einen oder mehrere Vernetzungskatalysatoren, ein oder mehrere Lösungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusatz- und Hilfsstoffe enthält, wobei die Masse bei einer Temperatur von 100 bis 180°C zu einer lösungsmittel- und säurebeständigen Lackschicht vernetzt.

16. Selbstvernetzbar Lackmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie die wäßrige Polymeremulsion nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 6, ein oder mehrere Vernetzungskatalysatoren, ein oder mehrere Lösungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusatz- und Hilfsstoffe enthält, wobei die Masse bei einer Temperatur von 100 bis 180°C zu einer lösungsmittel- und säurebeständigen Lackschicht vernetzt.